Über spirocyclische Verbindungen

---

von

Peter Stoss

aus Kaaden/Sudetenland

1964

1964 № 83

ÜBER SPIROCYCLISCHE VERBINDUNGEN

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg

zur Erlangung des Doktorgrades
vorgelegt von
Peter Stoss aus Kaaden/Sudetenland

Als Dissertation genehmigt von der
Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg.

Tag der mündlichen Prüfung: 22. Juli 1964

Dekan: Universitätsprofessor Dr. H. Behrens
Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. E. Buchta
Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. G. Hesse

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN -

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg ausgeführt in der Zeit vom 1. September 1962 bis 31. Januar 1964.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. E. Buchta, danke ich herzlich für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für zahlreiche Ratschläge und Hinweise bei ihrer Durchführung.

Inhaltsverzeichnis

Allgemeiner Teil

Einteilung polycyclischer Verbindungen..... 1
Namengebung für Spiroverbindungen..... 2
Verwendung von Spiranen in der Therapie..... 4
Beispiele für die Synthese von Spiranen..... 5
Spirocyclische Verbindungen mit kondensiertem
Δ^4-Cyclohexen-Ring..... 8
"Dimerisierung" von Spiran-carbonsäuren..... 11
Formelübersicht..... 13
Spirocyclische Verbindungen bestehend aus
Cyclohexan-Ringen..... 16
Spirocyclische Verbindungen bestehend aus
alternierenden Cyclohexan- und Cyclobutan-
Ringen..... 19
Spirane bestehend aus Cyclohexan-Ringen
mit zentralem Cyclobutandion-Ring..... 21

Experimenteller Teil

2,2-Bis-hydroxymethyl-3a,4,7,7a-tetrahydro-
indan..... 22
2,2-Bis-hydroxymethyl-3a,4,7,7a-tetrahydro-
indan-ditosylat..... 22
6,7-$\Delta^{4'}$-Cyclohexeno-spiro [3,4] octan-dicarbon-
säure-(2,2)-diäthylester..... 23
6,7-$\Delta^{4'}$-Cyclohexeno-spiro [3,4] octan-dicarbon-
säure-(2,2)..... 24
6,7-$\Delta^{4'}$-Cyclohexeno-spiro [3,4] octan-carbon-
säure-(2)..... 25
3a,4,7,7a-Tetrahydro-indan-carbonsäure-(2)-
chlorid..... 25

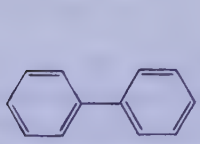
2,3,9,10-Di-cyclohexeno-($\Delta^{4'}$,$\Delta^{4''}$)-6,12-dioxo-dispiro [4,1,4,1] dodecan..... 25
6,7-$\Delta^{4'}$-Cyclohexeno-spiro [3,4] octan-carbonsäure-(2)-chlorid..... 27
2,3,13,14-Di-cyclohexeno-($\Delta^{4'}$,$\Delta^{4''}$)-8,17- dioxo-tetraspiro [4,1,1,1,4,1,1,1] octadecan..... 27
Cyclohexan-diacetonitril-(1,1)..... 28
Cyclohexan-diessigsäure-(1,1)..... 29
Cyclohexan-diessigsäure-(1,1)-dimethylester..... 29
1,1-Bis-(2-hydroxyäthyl)-cyclohexan..... 30
Spiro [5,5] undecan-dicarbonsäure-(3,3)-diäthylester..... 31
3,3-Bis-hydroxymethyl-spiro [5,5] undecan..... 31
3,3-Bis-hydroxymethyl-spiro [5,5] undecan-ditosylat..... 32
Spiro [5,5] undecan-diacetonitril-(3,3)..... 33
Spiro [5,5] undecan-diessigsäure-(3,3)..... 33
3,3-Bis-(2-hydroxyäthyl)-spiro [5,5] undecan..... 34
3,3-Bis-(2-hydroxyäthyl)-spiro [5,5] undecan-ditosylat..... 35
Spiro [5,5] undecan-dicarbonsäure-(3,3)..... 35
Spiro [5,5] undecan-carbonsäure-(3)..... 36
Spiro [5,5] undecan-carbonsäure-(3)-chlorid..... 36
Dispiro [5,2,5,2] hexadecan-dicarbonsäure-(3,3)-diäthylester..... 37
Dispiro [5,2,5,2] hexadecan-dicarbonsäure-(3,3)... 37
Dispiro [5,2,5,2] hexadecan-carbonsäure-(3)..... 38
Spiro [3,5] nonan-diacetonitril-(2,2)..... 38
Spiro [3,5] nonan-diessigsäure-(2,2)..... 39
2,2-Bis-(2-hydroxyäthyl)-spiro [3,5] nonan..... 39
2,2-Bis-(2-hydroxyäthyl)-spiro [3,5] nonan-ditosylat..... 40
Dispiro [5,1,5,1] tetradecan-dicarbonsäure-(3,3)-diäthylester..... 40

Dispiro [5,1,5,1] tetradecan-dicarbonsäure-(3,3)... 41
Dispiro [5,1,5,1] tetradecan-carbonsäure-(3)..... 41
10,22-Dioxo-tetraspiro [5,2,1,2,5,2,1,2] tetracosan..... 41
2,3-$\Delta^{4'}$-Cyclohexeno-7,9-diaza-6,8,10-trioxo-spiro [4,5] decan..... 43
2,3-$\Delta^{4'}$-Cyclohexeno-9,11-diaza-8,10,12-trioxo-dispiro [4,1,5,1] tridecan..... 44
2,4-Diaza-1,3,5-trioxo-dispiro [5,2,5,2] hexadecan..... 44

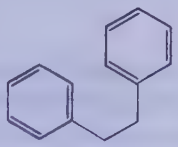
A L L G E M E I N E R T E I L

Die Verknüpfung von zwei oder mehreren Ringen kann theoretisch auf drei Arten erfolgen. Es gibt demnach drei Typen bi- und polycyclischer Verbindungen.

1. Beide Ringe haben keine gemeinsamen Atome, sondern sind durch eine einfache Bindung oder durch eine aus einem oder mehreren Atomen bestehende Brücke miteinander verbunden, z.B.

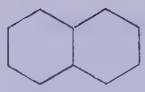


Diphenyl

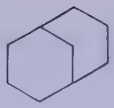


1,2-Diphenyläthan

2. Beiden Ringen sind zwei oder mehrere Atome gemeinsam. Bei dieser Verknüpfungsart besteht die Möglichkeit der "Ortho-Kondensation". Die auf diese Weise gebildeten Systeme werden deshalb als kondensierte Ringsysteme bezeichnet, z.B. Decalin. Daneben kann die Verknüpfung so erfolgen, daß innerhalb der Ringe eine Brücke geschlagen wird, die aus einem oder mehreren Atomen bestehen kann, z.B. Bicyclo [3,3,1] nonan. Im Gegensatz zu den spannungsfrei kondensierten Ringsystemen hängt die Stabilität der Brückensysteme entscheidend von der Ringspannung ab.



Decalin



Bicyclo[3,3,1]nonan

3. Beide Ringe besitzen nur ein gemeinsames Atom. Diese Stoffklasse wurde von A. Baeyer [1] Spirocyclane genannt (vom lat. spira = Brezel). Heute ist dafür der Name Spirane üblich, z.B.

Spiro[5,5]undecan

Man kennt Spiroverbindungen, die nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen, und solche, in denen ein oder mehrere C-Atome durch Hetero-Atome ersetzt sind. So spricht man z.B. von Oxa-, Aza- und Thiaspiranen, wenn Sauerstoff, die NH-Gruppe und Schwefel an die Stelle einer CH_2-Gruppe tritt.

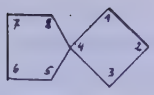
Das beiden Ringen gemeinsame Atom wird als "Spiro-Atom" bezeichnet. Gemäß der Anzahl der vorhandenen Spiro-Atome unterscheidet man Monospiro-, Dispiro-, Trispiro-, Tetraspiroverbindungen u.s.w.

Da bei den höheren Gliedern dieser Klasse mehrere Struktur-Isomere möglich sind, setzt man zur genaueren Kennzeichnung die Zahl der in den Ringen - außer den Spiro-Atomen - vorhandenen Atome in eckige Klammern zwischen das Präfix "Spiro" und den Namen der Verbindung, z.B.

---

1) Ber. dtsch. chem. Ges. 33, 3771 (1900)

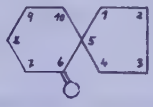
Spiro[2,5]octan



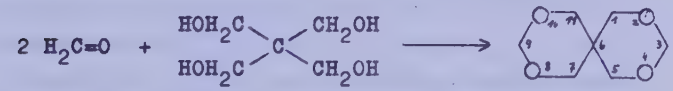
Spiro[3,4]octan

Die Numerierung der in den Ringen vorhandenen Atome geschieht in der Weise, daß man bei einem, dem Spiro-Atom benachbarten, Atom beginnt und zunächst durch den kleineren Ring, falls ein solcher vorhanden ist, dann durch das Spiro-Atom und schließlich durch den nächsten Ring zählt.[2)]

Die erste als Spiran angesprochene Verbindung ist das von W. Meiser [3)] aus dem Cyclopentanon durch Reduktion und nachfolgende Pinakolin-Umlagerung gewonnene 6-Oxo-spiro[4,5]decan.



Schon vorher hatten A. Schulz und B. Tollens [4)] bei ihren Untersuchungen über die Umsetzung mehrwertiger Alkohole mit Formaldehyd das 2,4,8,10-Tetraoxa-spiro[5,5]undecan erhalten. Die Autoren bezeichneten es als Pentaerythrit-diformal, gemäß ihrer Darstellung aus Pentaerythrit und 2 Mol Formaldehyd.



---

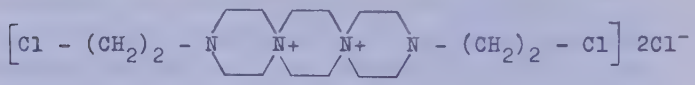
2) Definitive Rules for Nomenclature of Organic Chemistry, J. Amer. chem. Soc. 82, 5557 (1960)

3) Ber. dtsch. chem. Ges. 32, 2049 (1899)

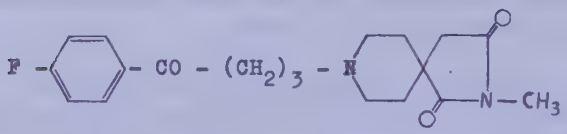
4) Liebigs Ann. Chem. 289, 28 (1896)

In neuester Zeit finden Spirane einen zunehmenden Eingang in die Therapie der verschiedensten Erkrankungen.

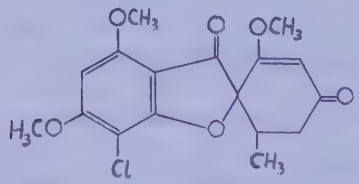
Als cytostatisch wirksames Piperazin-Derivat findet z.B. das "Spiradizin" [5] Verwendung.



Ein Psychopharmakon mit antipsychotischer Wirkung ist das heute schon weit verbreitete Butyrophenon-Derivat "FR 33" [6].



Größere Bedeutung hat auch das gegen bestimmte Hautpilzerkrankungen angewandte "Griseofulvin" [7] erlangt.

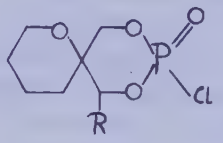


5) J.A.Sorkina, Angew. Chem. 74, 876 (1962)

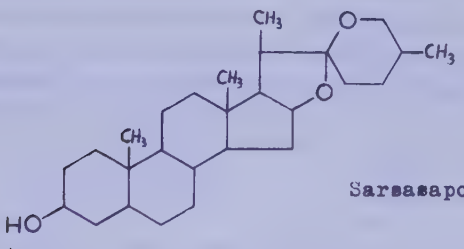
6) E. Jucker, Angew. Chem. 75, 533 (1963)

7) J.F.Grove und Mac Millan, J.chem.Soc. [London] 1952, 3949

Neuerdings sind auch Schädlingsbekämpfungsmittel aus der Reihe der Phosphor- und Thiophosphorsäureester mit Spiranstruktur hergestellt worden, z.B. [8]



Auch Naturstoffe mit Spiranstruktur kennt man. So wird z.B. eine zu den Steroiden gehörende Stoffklasse als "Spirostan-Sapogenine" [9] bezeichnet, zu der Digitogenin, Tigogenin, Sarsasapogenin und andere gehören.



Sarsasapogenin

Spiroverbindungen können auf den verschiedensten Wegen erhalten werden. Sie lassen sich oft durch einfache Kondensations- bzw. Dehydratisierungsverfahren darstellen. Die Pinakolin-Umlagerung des 1,1'-Bis-hydroxy-dicyclopentyls-(1,1') und die Umsetzung von Pentaerythrit mit Formaldehyd wurde auf Seite 3 erwähnt.

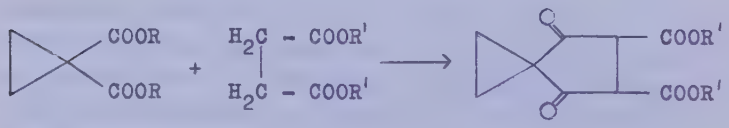
---

8) US-Patent, C. 1960, 15544

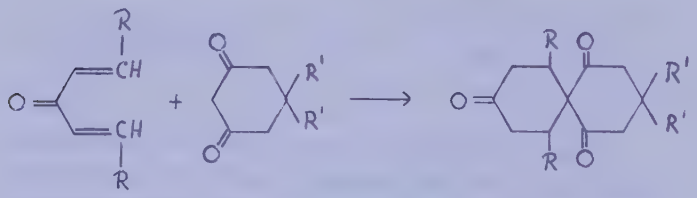
9) L.F.Fieser und M.Fieser, Steroide, Verlag Chemie Weinheim/Bergstr. 1961, S. 893

Im Laufe der Zeit wurden viele der bekannten synthetischen Methoden auch zur Darstellung von Spiranen verwendet. Aus der Vielzahl der Möglichkeiten seien nur einige angeführt.

D. Radulescu [10] kondensierte z.B. Cyclopropandicarbonsäure-(1,1)-diester mit Bernsteinsäureester in Gegenwart von Natriumamid zu 4,7-Dioxo-spiro[2,4]heptan-dicarbonsäure-(5,6)-diester.



H. A. P. De Jongh und H. Wynberg [11] benützten die Michael-Addition. Bei der Umsetzung von Cyclohexan-1,3-dionen mit doppelt ungesättigten Ketonen geeigneter Struktur erhielten sie Spiro[5,5]undecan-Derivate.

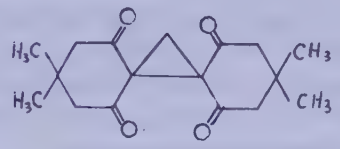


Eine Methode, die bei der Wahl geeigneter Ausgangsprodukte zur Darstellung von Polyspiranen dienen kann, wurde erstmals im Jahre 1925 erwähnt [12]. Die Dinatriumverbindungen der aus Aldehyden und cyclischen ß-Diketonen erhaltenen Kondensationsprodukte geben mit Jod in ätherischer Lösung Dispirane.

---

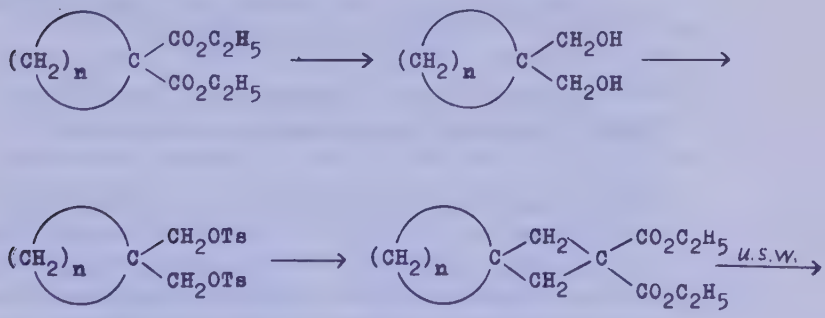
10) Ber. dtsch. chem. Ges. 42, 2771 (1909)
11) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 82, 202 (1963)
12) D.Radulescu und V.Georgescu, Bull. Soc. chim. France 37, 187 (1925)

Aus 5,5-Dimethyl-cyclohexan-dion-(1,3) (Dimedon) und Formaldehyd wurde so 3,3,10,10-Tetramethyl-1,5,8,12-tetraoxo-dispiro[5,0,5,1]tridecan erhalten.



Ein allgemein anwendbares Verfahren zum sukzessiven Aufbau von Spiranen, Oligo- und Polyspiranen haben E. Buchta und K. Geibel [13] gefunden.

Die aus Malonester und ω,ω'-Dihalogen-alkanen zugänglichen Cycloalkan-dicarbonsäure-(1,1)-diäthylester werden mit $LiAlH_4$ zu den entsprechenden 1,1-Bis-hydroxymethyl-cycloalkanen reduziert. Die Diole werden tosyliert und durch erneute Malonestersynthese zu geminalen Spiran-dicarbonsäurediäthylestern umgesetzt. Durch weitere analoge Reaktionsfolgen gelangt man schließlich zu Oligo- und Polyspiranen.



13) Liebigs Ann. Chem. 648, 36 (1961)

Bei den auf diese Weise erhaltenen Spiranen mit endständigem Vier-, Fünf- und Sechs-Ring, handelt es sich um beständige, leicht zu handhabende Substanzen; ebenso bei den inzwischen synthetisierten Verbindungen mit endständigem Cycloheptan-[14], Cyclopropan- [14, 15] und Tetrahydropyran-Ring [16].

In Abwandlung dieses Aufbauprinzips kam S. Billenstein [17] zu Poly-spiro[3,3]heptylen-(2) mit alternierenden Alkylengruppen.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich

A. mit der Darstellung spirocyclischer Verbindungen mit endständig kondensiertem Δ^4-Cyclohexen-Ring
B. mit der Darstellung von Spiranen, bestehend aus Cyclohexan-Ringen
C. mit dem Aufbau von Spiranen, bestehend aus alternierenden Cyclohexan- und Cyclobutan-Ringen, sowie
D. mit der Darstellung von Spiranen, bestehend aus Cyclohexan-Ringen mit zentralem Cyclobutandion-Ring.

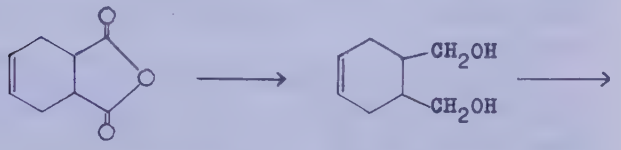
A. Spirocyclische Verbindungen mit kondensiertem Δ^4- Cyclohexen-Ring

Es werden erstmals Vertreter des in der Überschrift genannten Verbindungstyps beschrieben.

---

14) Diplomarbeit M.Fischer, Univers. Erlangen-Nürnberg 1962
15) Diplomarbeit W.Merk, Univers. Erlangen-Nürnberg 1963
16) Diplomarbeit W.Theuer, Univers. Erlangen-Nürnberg 1962
17) Diplomarbeit S.Billenstein, Univers. Erlangen-Nürnberg 1962

Ausgangsprodukt ist das leicht zugängliche Δ^4-Tetrahydro-phthalsäureanhydrid [18]. Durch Reduktion mit $LiAlH_4$ in ätherischer Lösung und nachfolgende Umsetzung mit p-Toluolsulfochlorid in trockenem Pyridin stellten wir das 4,5-Bis-hydroxymethyl-cyclohexen-(1) [19], sowie dessen Ditosylat [20] her.



Ia

Bei der Umsetzung mit Na-Malonsäurediäthylester im absol. Äthanol entstand in guter Ausbeute der 3a,4,7,7a-Tetrahydro-indan-dicarbonsäure-(2,2)-diäthylester (Ia) [21] [Von den Autoren als Bicyclo[4,3,0]non-3-en-dicarbonsäure-(8,8)-diäthylester bezeichnet].

Der als farbloses Öl anfallende Ester Ia wurde mit $LiAlH_4$ zu 2,2-Bis-hydroxymethyl-3a,4,7,7a-tetrahydro-indan (Ib) reduziert. Es bildete mit p-Toluolsulfochlorid das Ditosylat Ic, das sich mit Na-Malonsäurediäthylester in absol. Xylol zum 6,7-$\Delta^{4'}$-Cyclohexeno-spiro[3,4]octan-dicarbonsäure-(2,2)-diäthylester (IIa) umsetzen ließ (S. 13).

---

18) O.Diels und K.Alder, Liebigs Ann. Chem. 460, 98 (1928)
19) J.E.Ladbury und E.E.Turner, J. chem. Soc. [London] 1954, 3885
20) K.Alder und H.A.Dortmann, Chem. Ber. 87, 1492 (1954)
21) D.C.Ayres und R.A.Raphael, J. chem. Soc. [London] 1958, 1779

Bei dieser Kondensation reagierte nur ein Teil des eingesetzten Ditosylats. Der Rest konnte unverändert zurückgewonnen und bei der gleichen Reaktion wieder verwendet werden. Diese Tatsache steht im Einklang mit der Beobachtung von K. Geibel [22], daß sich der erste Cyclobutanring bei derartigen Verbindungen schlecht bildet. Die nachfolgenden Vierringe lassen sich in zunehmend besseren Ausbeuten angliedern.

Dieser Effekt beruht wahrscheinlich auf einer sterischen Behinderung durch den benachbarten 6- bzw. 5-Ring. Bei der Darstellung des Spiro[3,3]heptan-dicarbonsäure-(2,2)-diäthylesters [13], einer Verbindung mit endständigem Vierring, treten diese Schwierigkeiten nicht auf und man erhält kein unverändertes Ditosylat zurück.

Durch Verseifung von Ia mit Ätzkali in Methanol erhielten wir 3a,4,7,7a-Tetrahydro-indan-dicarbonsäure-(2,2) (Id) [21], die beim Erhitzen über den Schmelzpunkt unter Decarboxylierung in 3a,4,7,7a-Tetrahydro-indan-carbonsäure-(2) (Ie) [21] übergeht (S.13).

Analog entstand aus IIa 6,7-$\Delta^{4'}$-Cyclohexeno-spiro[3,4]octan-dicarbonsäure-(2,2) (IIb), die beim Schmelzpunkt zu 6,7-$\Delta^{4'}$-Cyclohexeno-spiro[3,4]octan-carbonsäure-(2) (IIc) decarboxylierte (S. 13).

Die Ester Ia und IIa kondensierten wir in einer absol. methanolischen Lösung von Mg-Methylat mit Harnstoff [23] zu 2,3-$\Delta^{4'}$-Cyclohexeno-7,9-diaza-6,8,10-trioxo-spiro[4,5]decan (III) und 2,3-$\Delta^{4'}$-Cyclohexeno-9,11-diaza-8,10,12-trioxo-dispiro[4,1,5,1]tridecan (IV) (S. 13).

---

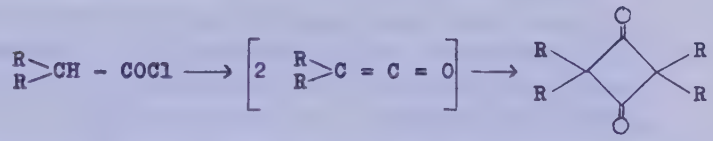
22) Diplomarbeit Univers. Erlangen-Nürnberg 1961

23) H.Lund, Kong. dansk. Vidensk. Selsk. mat.-fysiske Medd. 13, (1935); C. 1936 I, 2095

"Dimerisierung" von Spiran-carbonsäuren

Um zu höhergliedrigen Spiranen mit kondensiertem Δ^4-Cyclohexen-Ring zu gelangen, müßte der oben beschriebene Aufbau durch analoge Reaktionsfolgen fortgesetzt werden. Auf einfachere Weise ermöglicht jedoch eine von E. Wedekind und W. Weißwange [24] erstmals beschriebene Reaktion die Synthese von Polyspiranen. Die Autoren hatten beobachtet, daß sich aus Säurechloriden, deren α-ständiges Kohlenstoffatom mindestens ein Wasserstoffatom trägt, bei der HCl-Abspaltung mit tert. Basen Cyclobutan-dion-(1,3)-Derivate bilden.

Die Reaktion verläuft über die Zwischenstufe des Ketens, das sich zum Cyclobutan-dion-(1,3)-Derivat stabilisiert.

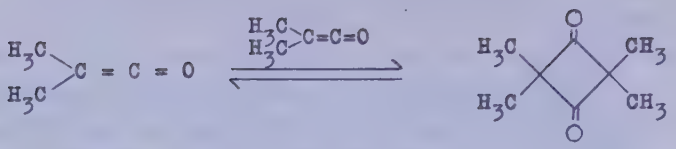


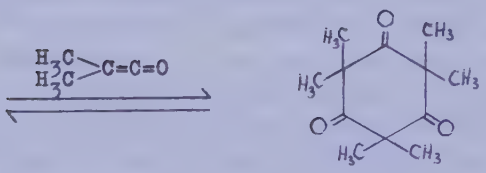
Wie später gezeigt werden konnte, bildet sich unter den üblichen Versuchsbedingungen - abs. Benzol als Lösungsmittel, Triäthylamin als HCl-abspaltende Base - nur das Dimere und kein monomeres Keten [25].

Vor zwei Jahren berichteten J. L. Erickson und G. C. Kitchens [26] über eine durch basische Katalyse mit Na-Methylat in siedendem Toluol erfolgte Trimerisierung des Dimethylketens.

---

24) Ber. dtsch. chem. Ges. 39, 1631 (1906)
25) Org. React. III, 108 (1946)
26) J. org. Chemistry 27, 460 (1962)





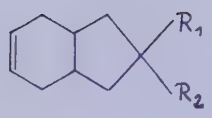
Wir setzten unsere Monocarbonsäuren Ie und IIc mit Thionylchlorid zu den Säurechloriden If und IId um und spalteten mit Triäthylamin in absol. Benzol Chlorwasserstoff ab [27].

Auf diese Weise erhielten wir 2,3,9,10-Bis-$\Delta^{4'}$, $\Delta^{4''}$-cyclohexeno-6,12-dioxo-dispiro[4,1,4,1]dodecan (V) und 2,3,13,14-Bis-$\Delta^{4'}$, $\Delta^{4''}$-cyclohexeno-8,17-dioxo-tetraspiro[4,1,1,1,4,1,1,1]octadecan (VI).

Zur Charakterisierung wurden diese Diketone in ihre Dioxime übergeführt. Um Aufschluß über die Molekülgröße zu erhalten, ließen wir Molekulargewichtsbestimmungen durchführen.

---

27) H.M.Walborsky und E,R.Buchman, J. Amer. chem. Soc. 75, 6339 (1953)



I

Ia: $R_1 = R_2 = CO_2C_2H_5$

b: $R_1 = R_2 = CH_2OH$

c: $R_1 = R_2 = CH_2OSO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3(p)$

d: $R_1 = R_2 = CO_2H$

e: $R_1 = H$; $R_2 = CO_2H$

f: $R_1 = H$; $R_2 = COCl$

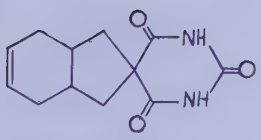
II

IIa: $R_1 = R_2 = CO_2C_2H_5$

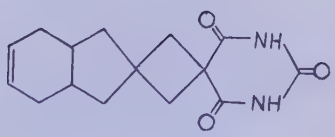
b: $R_1 = R_2 = CO_2H$

c: $R_1 = H$; $R_2 = CO_2H$

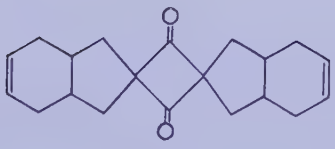
d: $R_1 = H$; $R_2 = COCl$



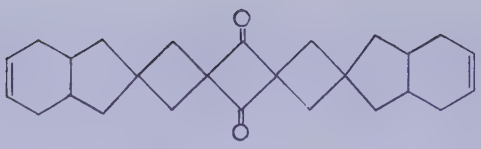
III



IV



V



VI

VII

VIIa: R = CH_2OH

b: R = $CH_2OSO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3(p)$

c: R = CH_2CN

d: R = CH_2CO_2H

e: R = $CH_2CO_2CH_3$

f: R = CH_2CH_2OH

g: R = $CH_2CH_2OSO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3(p)$

VIII

VIIIa: $R_1 = R_2 = CO_2C_2H_5$

b: $R_1 = R_2 = CH_2OH$

c: $R_1 = R_2 = CH_2OSO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3(p)$

d: $R_1 = R_2 = CH_2CN$

e: $R_1 = R_2 = CH_2CO_2H$

f: $R_1 = R_2 = CH_2CH_2OH$

g: $R_1 = R_2 = CH_2CH_2OSO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3(p)$

h: $R_1 = R_2 = CO_2H$

i: $R_1 = H$; $R_2 = CO_2H$

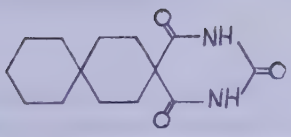
k: $R_1 = H$; $R_2 = COCl$

IX

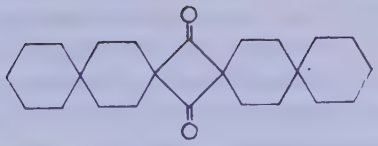
IXa: $R_1 = R_2 = CO_2C_2H_5$

b: $R_1 = R_2 = CO_2H$

c: $R_1 = H$; $R_2 = CO_2H$



X



XI

XII

XIIa: R = $CO_2C_2H_5$

b: R = CH_2OH

c: R = $CH_2OSO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$(p)

d: R = CH_2CN

e: R = CH_2CO_2H

f: R = CH_2CH_2OH

g: R = $CH_2CH_2OSO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$(p)

XIII

XIIIa: $R_1 = R_2 = CO_2C_2H_5$

b: $R_1 = R_2 = CO_2H$

c: $R_1 = H$; $R_2 = CO_2H$

B. Spirocyclische Verbindungen bestehend aus Cyclohexan-Ringen

Von den Spiran-Kohlenwasserstoffen dieser Reihe war bisher nur das von W. S. G. P. Norris und J. F. Thorpe [28] dargestellte Spiro[5,5]undecan (a) bekannt. Es wurde in einer 8-stufigen Reaktionsfolge aus Cyclohexylidenaceton und Na-Malonsäurediäthylester gewonnen.

Während unsere Versuche im Gange waren, berichteten H. A. P. De Jongh und H. Wynberg [29] über die Darstellung der beiden nächsten Ringhomologen, des Dispiro[5,2,5,2]hexadecans (b) und des Trispiro[5,2,2,5,2,2]heneicosans (c).

a b c

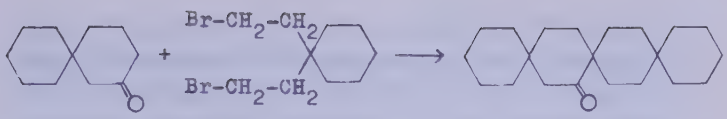
Nach dem auf Seite 6 angegebenen Prinzip wurde Spiro[5,5]undecan-dion-(2,4) und Divinylketon zu Dispiro[5,2,5,2]hexadecan-trion-(3,7,16) umgesetzt, das in einer 8-stufigen Reaktionsfolge zum Kohlenwasserstoff b reduziert wurde.

Das Trispiran c erhielten die gleichen Autoren durch Kondensation von 1,1-Bis-(2-bromäthyl)-cyclohexan mit Spiro[5,5]undecan-on-(2) und nachfolgende Wolff-Kishner-Reduktion.

---

28) J. chem. Soc. [London] 1926, 245

29) Angew. Chem. 75, 453 (1963)



Wir folgten beim Aufbau dieser Verbindungsklasse dem von E. Buchta und K. Geibel [13] ausgearbeiteten Verfahren, wobei jedoch der Ringschluß mit Malonsäurediäthylester zu geminalen Spiran-dicarbonsäure-diäthylestern erst nach einer Kettenverlängerung durchgeführt wurde. Dabei setzten wir die entsprechenden Ditosylate mit Kaliumcyanid in Dimethylsulfoxid um.

Bei dieser Reaktion fielen stets wechselnde Mengen dunkelbrauner bis schwarzer, harzartiger Produkte an. Ähnliche Beobachtungen wurden beim Arbeiten mit bifunktionellen Verbindungen in Dimethylsulfoxid schon häufig beschrieben [30]. Sie sind auf mögliche Nebenreaktionen der Reaktionspartner mit dem Lösungsmittel zurückzuführen und erklären die z. T. schlechten Ausbeuten derartiger Umsetzungen.

Wir gingen aus vom 1,1-Bis-hydroxymethyl-cyclohexan-ditosylat (VIIb) [31] und setzten es mit einem großen Überschuß an Kaliumcyanid zum Cyclohexan-diacetonitril-(1,1) (VIIc) um. Durch saure Verseifung gelangten wir zur Cyclohexan-diessigsäure-(1,1) (VIId), die bisher nur auf anderen Wegen zugänglich war [32, 33]. Deren Dimethylester

---

30) H.E.Zaugg, B.W.Horrom und S.Borgwardt, J. Amer. chem. Soc. 82, 2895 (1960)

31) E.R.Buchman, D.H.Deutsch und G.I.Fujimoto, J. Amer. chem. Soc. 75, 6228 (1953)

32) G.A.R.Kon und J.F.Thorpe, J.chem.Soc.[London] 1919, 686

33) G.J.Handley, E.R.Nelson und T.C.Somers, Australian J. Chem. 13, 127 (1960); Chem. Abstr. 1960, 15240

(VIIe) [34] (dargestellt nach der Methode von R. O. Clinton und S. C. Laskowsky [35]) wurde mit $LiAlH_4$ in absol. Äther zu 1,1-Bis-(2-hydroxyäthyl)-cyclohexan (VIIf) [33, 36] reduziert. VIIf bildete mit p-Toluolsulfochlorid das Ditosylat VIIg [36], das sich mit einer xylolischen Lösung von Na-Malonsäurediäthylester in glatter Reaktion und guter Ausbeute zum Spiro[5,5]undecan- dicarbonsäure-(3,3)-diäthylester (VIIIa) umsetzte (S. 14).

Durch Verseifung erhielten wir Spiro[5,5]undecan-dicarbonsäure-(3,3) (VIIIh), die beim Erhitzen über den Schmelzpunkt unter Decarboxylieren in Spiro[5,5]undecan-carbonsäure-(3) (VIIIi) übergeht (S. 14).

Weiterhin konnten wir VIIIa durch $LiAlH_4$-Reduktion in das 3,3-Bis-hydroxymethyl-spiro[5,5]undecan (VIIIb) und dieses in das Ditosylat VIIIc umwandeln. Erneute doppelte Kettenverlängerung mit Kaliumcyanid in Dimethylsulfoxid führte über Spiro[5,5]undecan-diacetonitril-(3,3) (VIIId) zur Spiro[5,5]undecan-diessigsäure-(3,3) (VIIIe) (S. 14).

Die Reduktion mit $LiAlH_4$ lieferte 3,3-Bis-(2-hydroxyäthyl)-spiro[5,5]undecan (VIIIf). Dessen Ditosylat VIIIg ergab bei der Kondensation mit Na-Malonsäurediäthylester in absol. Xyxlol Dispiro[5,2,5,2]hexadecan-dicarbonsäure-(3,3)-diäthylester (IXa) (S. 14).

Durch Verseifung konnte Dispiro[5,2,5,2]hexadecan-dicarbonsäure-(3,3) (IXb) gewonnen werden,

---

34) F.Dickens, G.A.R.Kon und J.F.Thorpe, J. chem. Soc.[London] 121, 1496 (1922)

35) J. Amer. chem. Soc. 70, 3135 (1948)

36) J.N.Ashley, R.F.Collins, M.Davis und N.E.Sirett, J. chem. Soc.[London] 1958, 3298

die beim Erhitzen über den Schmelzpunkt zu Dispiro [5,2,5,2] hexadecan-carbonsäure-(3) (IXc) decarboxylierte (S. 14).

VIIIa kondensierten wir in absol. methanolischer Lösung von Mg-Methylat mit Harnstoff zu 2,4-Diaza-1,3,5-trioxo-dispiro [5,2,5,2] hexadecan (X) (S. 15).

C. Spirocyclische Verbindungen bestehend aus alternierenden Cyclohexan- und Cyclobutan-Ringen

Von den Kohlenwasserstoffen dieser Reihe ist bisher nur das Dispiro [5,1,5,1] tetradecan [27, 37] beschrieben worden.

Es entsteht durch eine "Dimerisierungsreaktion" aus Cyclohexan-carbonsäurechlorid über die Stufe des Ketens. Das dabei gebildete 7,14-Dioxo-dispiro [5,1,5,1] tetradecan wurde durch stufenweise Umsetzung mit Methylmerkaptan und nachfolgende Entschwefelung nach M. L. Wolfrom und J. V. Karabinos [38] zum Kohlenwasserstoff reduziert.

---

37) S.D.Koch, P.F.Donovan, R.M.Kliss, D.V.Lopiekes und R.J.Wineman, 137. Meeting Amer. chem. Soc. 1960, 300; Angew. Chem. 72, 532 (1960)

38) J. Amer. chem. Soc. 66, 909 (1944)

Mit Hilfe unseres Aufbauprinzips ist es nun möglich geworden, auch Spiran-Verbindungen mit alternierenden Vier- und Sechsringen zu erhalten. Die Angliederung der Cyclobutanringe braucht dabei nur an geeigneter Stelle durch eine zweifache Kettenverlängerung ergänzt werden.

Wir gingen aus vom 2,2-Bis-hydroxymethyl-spiro [3,5] nonan-ditosylat (XIIc) [13]. Zur Kettenverlängerung wurde es mit einem Überschuß an Kaliumcyanid in Dimethylsulfoxid zum Spiro [3,5] nonan-diacetonitril-(2,2) (XIId) umgesetzt. Durch Verseifung mit Ätzkali in siedendem Äthanol entstand Spiro [3,5] nonan-diessigsäure-(2,2) (XIIe) (S. 15).

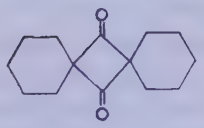
Die anschließende $LiAlH_4$-Reduktion ergab 2,2-Di-(ß-hydroxyäthyl)-spiro [3,5] nonan (XIIf), dessen Ditosylat (XIIg) mit Na-Malonsäurediäthylester kondensiert wurde. Der dabei gebildete Dispiro [5,1,5,1] tetradecan-dicarbonsäure-(3,3)-diäthylester (XIIIa) wurde zur Dicarbonsäure XIIIb verseift, die beim Schmelzpunkt unter Decarboxylieren in Dispiro [5,1,5,1] tetradecan-carbonsäure-(3) (XIIIc) übergeht.

D. Spirane bestehend aus Cyclohexan-Ringen mit zentralem Cyclobutandion-Ring

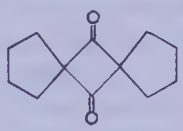
Zur Darstellung derartiger Spiroverbindungen ist die auf Seite 11 beschriebene HCl-Abspaltung aus Säurechloriden unter Dimerisierung des als Zwischenprodukt entstehenden Ketens gut geeignet.

Mit Hilfe dieser Reaktion stellten H. M. Walborsky und Mitarbeiter [27] 7,14-Dioxo-dispiro [5,1,5,1]

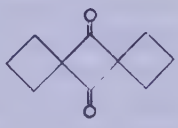
tetradecan (d), H.M. Walborsky [39] 6,12-Dioxo-dispiro [4,1,4,1] dodecan (e) und E. R. Buchman und Mitarbeiter [40] 5,10-Dioxo-dispiro [3,1,3,1] decan (f) her. Versuche, aus Cyclopropan-carbonsäurechlorid 4,8-Dioxo-dispiro [2,1,2,1] octan zu erhalten, schlugen dagegen fehl [41].



d



e



f

Auch W. Theuer [16], S. Billenstein [17] und K. Geibel [42] führten derartige Dimerisierungen durch und kamen so zu Polyspiranen mit zentralem Cyclobutandion-Ring.

Analog verfuhren wir bei der Darstellung des 10,22-Dioxo-tetraspiro [5,2,1,2,5,2,1,2] tetracosans (XI). Spiro [5,5] undecan-carbonsäure-(3) (VIIIi) wurde mit Thionylchlorid in das Säurechlorid VIIIk übergeführt. Dieses lieferte bei der HCl-Abspaltung mit Triäthylamin in absol. Benzol das Diketon XI vom Schmp. 213 - 214,5° [Dioxim Schmp. 295 - 296° (Zers.)].

---

39) J. org. Chemistry 18, 702 (1953)

40) zit. bei E.Vogel, Fortschr. chem. Forsch. 3, 451 (1954)

41) H.M.Walborsky, J. Amer. chem. Soc. 74, 4962 (1952)

42) Dissertation, Univers. Erlangen-Nürnberg 1963

E X P E R I M E N T E L L E R T E I L [+)]

2,2-Bis-hydroxymethyl-3a,4,7,7a-tetrahydro-indan (Ib)

In einem 1-l-Dreihalskolben (Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler mit $CaCl_2$-Rohr) werden 14 g gepulvertes $LiAlH_4$ und 250 ccm absol. Äther gegeben. Dazu läßt man eine Lösung von 84 g Ia in 150 ccm absol. Äther so tropfen, daß der Äther mäßig siedet. Dann wird 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, danach in Eis/NaCl gekühlt und vorsichtig mit 14 ccm Wasser, 14 ccm 15-proz. NaOH und nochmals mit 42 ccm Wasser zersetzt. Die Hydroxide werden abgesaugt und über Nacht mit dem Filtrat im Soxhlet extrahiert. Nach dem Verdampfen des Äthers hinterbleiben 56 g (97% d. Th.) eines festen Rückstands, der aus 33-proz. Methanol umkristallisiert wird. Farblose Kristalle vom Schmp. 108-110°.

4,991 mg Subst. 13,275 mg CO_2 4,470 mg H_2O

$C_{11}H_{18}O_2$ (182,3) Ber. C 72,49 H 9,96
Gef. C 72,61 H 10,03

2,2-Bis-hydroxymethyl-3a,4,7,7a-tetrahydro-indan-ditosylat (Ic)

56 g Ib werden in 370 ccm trockenem Pyridin gelöst. Nach Kühlung auf 0° gibt man unter Rühren langsam 125 g p-Toluolsulfochlorid in kleinen Portionen

---

+) Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

zu. Man läßt die Mischung über Nacht bei Raumtemperatur stehen und gießt dann auf ein Gemisch aus Eis und konz. Salzsäure, wobei sich das Ditosylat kristallin abscheidet. Nach einigem Stehenlassen saugt man ab, wäscht mit 1 n HCl, dann mit Wasser und kristallisiert aus Methanol um. Farblose Nadeln vom Schmp. 137°; Ausbeute 128 g (85% d. Th.)

4,942 mg Subst. 11,050 mg CO_2 2,670 mg H_2O
9,346 mg Subst. 8,850 mg $BaSO_4$

$C_{25}H_{30}O_6S_2$ (490,6) Ber. C 61,20 H 6,17 S 13,07
Gef. C 61,02 H 6,05 S 13,01

6,7-$\Delta^{4'}$-Cyclohexeno-spiro[3,4]octan-dicarbonsäure-(2,2)-diäthylester (IIa)

In einem 500-ccm-Kolben werden 9,5 g Natrium in 100 ccm absol. Xylol granuliert. Nach dem Erkalten wird der Kolbeninhalt mit weiteren 150 ccm absol. Xylol in einen mit Rührer, Rückflußkühler und $CaCl_2$-Rohr versehenen 1-l-Dreihalskolben übergeführt. Unter Rühren läßt man 165 g Malonsäure-diäthylester zutropfen und erhitzt, um die Umsetzung zu vervollständigen, kurz im Ölbad (etwa 150°). Zu der fast klaren Lösung gibt man 100 g Ic und erhitzt 48 Stdn. (Ölbadtemperatur etwa 150°) unter Rückfluß. Nach dem Erkalten versetzt man unter Rühren gerade mit soviel Wasser, daß eine klare Lösung entsteht. Die braunrot gefärbte Flüssigkeit wird vom Xylol abgetrennt und zweimal mit Xylol ausgeschüttelt. Die vereinigten Xylolphasen werden mit 1 n HCl, anschließend mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. verdampft.

Den Rückstand versetzt man mit der doppelten Menge Methanol und kühlt mit Eis/NaCl. Das ausgeschiedene, nicht umgesetzte Ditosylat Ic wird abgesaugt und aus Methanol umkristallisiert (55 g). Die vereinigten methanolischen Filtrate werden vom Methanol befreit, der Malonester wird i. Vak. entfernt und IIa i. Hochvak. fraktioniert. Ausbeute 23 g (82% d. Th. bezogen auf umgesetztes Ic); farbloses Öl vom $Sdp_{0,05}$ 128-130°.

4,665 mg Subst. 12,000 mg CO_2 3,370 mg H_2O

$C_{18}H_{26}O_4$ (306,4) Ber. C 70,56 H 8,55
Gef. C 70,20 H 8,08

6,7-$\Delta^{4'}$-Cyclohexeno-spiro[3,4]octan-dicarbonsäure-(2,2) (IIb) (roh)

23 g IIa werden mit 30 g KOH in 150 ccm absol. Äthanol im Wasserbad 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, wobei sich ein farbloser Niederschlag bildet. Er wird abgesaugt, mit wenig absol. Äthanol gewaschen und in Wasser gelöst. Diese Lösung läßt man unter kräftigem Rühren in überschüssige 50-proz. eiskalte Schwefelsäure tropfen. Man saugt die abgeschiedene Dicarbonsäure ab und wäscht mit wenig Eiswasser nach; Ausbeute 17,5 g (93% d. Th.). Beim Umkristallisieren aus Wasser tritt teilweise Decarboxylierung ein. Deshalb konnte die Substanz nicht analysenrein erhalten werden.

6,7-$\Delta^{4'}$-Cyclohexeno-spiro[3,4]octan-carbonsäure-(2) (IIc)

15 g IIb werden in einem Säbelkolben im Ölbad 20 Min. auf 210° erhitzt. Wenn die CO_2-Entwicklung beendet ist, destilliert man den Rückstand i. Vak. Die Carbonsäure IIc geht bei Sdp.$_{12}$ 180-182° über und erstarrt in der Vorlage zu einer farblosen, kristallinen Masse; Ausbeute 11 g (89% d. Th.). Zur Analyse wird 2 mal aus 30-proz. Essigsäure umkristallisiert; lange, farblose Nadeln vom Schmp. 77°.

4,960 mg Subst.	13,780 mg CO_2	3,790 mg H_2O
$C_{13}H_{18}O_2$ (206,3)	Ber. C 75,69	H 8,80
	Gef. C 75,85	H 8,55

3a,4,7,7a-Tetrahydro-indan-carbonsäure-(2)-chlorid (If)

7 g Ie [21] (durch Verseifung von Ia [21] und Decarboxylierung der daraus entstandenen Dicarbonsäure Id [21] erhalten) werden mit 50 ccm frisch destilliertem Thionylchlorid übergossen und im Wasserbad 1 Stde. unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit unter Rückfluß erhitzt. Das überschüssige Thionylchlorid wird i. Vak. abgezogen und If aus einem Claisenkolben unter Stickstoff destilliert; Sdp.$_{0,2}$ 76-78°. Ausbeute 7 g (90% d. Th.); farblose, stechend riechende Flüssigkeit, die zur Weiterverarbeitung genügend rein ist.

2,3,9,10-Di-cyclohexeno-($\Delta^{4'}$,$\Delta^{4''}$)-6,12-dioxo-dispiro[4,1,4,1]dodecan (V)

In einem 250-ccm-Dreihalskolben (Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler) werden in einer trok-

kenen Stickstoffatmosphäre 7 g If und 50 ccm absol. Benzol vorgelegt. Unter Rühren läßt man eine Lösung von 5 g reinem Triäthylamin in 30 ccm absol. Benzol zutropfen und rührt anschließend noch 8 Stdn. unter Rückfluß. Nach dem Erkalten wird das ausgeschiedene Triäthylamin-hydrochlorid abgesaugt und mehrmals mit Benzol gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden mit verd. Salzsäure und Wasser neutral gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer i. Vak. hinterbleibt das rohe Diketon als gelbbrauner, zäher Kristallbrei. Nach dem Umkristallisieren aus Propanol erhält man es in farblosen Nadeln vom Schmp. 172 - 177°; Ausbeute 3 g (53% d. Th.).

5,146 mg Subst.	15,270 mg CO_2	3,880 mg H_2O
$C_{20}H_{24}O_2$ (296,4)	Ber. C 81,04	H 8,16
	Gef. C 81,01	H 8,44

Molekulargewichtsbestimmung (nach der thermoelektrischen Methode von Simon/Tomlinson) ++) :

5,159 mg Subst. + 0,818678 g Dichlormethan

$\Delta t = 247^\circ$ K = 11470

Gef. Mol-Gew.	293,0
Ber. Mol-Gew.	296,4

Dioxim von V: 250 mg V und 250 mg Hydroxylamin-hydrochlorid werden in 5 ccm Pyridin/absol. Äthanol 1:1

++) Ausgeführt im Mikroanalytischen Laboratorium August Peisker-Ritter, Brugg (Schweiz)

im Wasserbad 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Dann wird das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und der Rückstand mit 3 ccm Wasser gut verrührt. Man saugt ab und kristallisiert aus absol. Äthanol um. Farblose Kristalle vom Schmp. 243 - 245° (Zers.).

4,329 mg Subst. 11,645 mg CO_2 2,930 mg H_2O
2,942 mg Subst. 0,231 ccm N_2 (27°, 729 mm)

$C_{20}H_{26}N_2O_2$ (326,4) Ber. C 73,59 H 8,03 N 8,58
Gef. C 73,41 H 7,58 N 8,56

6,7-$\Delta^{4'}$-Cyclohexeno-spiro[3,4]octan-carbonsäure-(2)-chlorid (IId)

Aus 7 g IIc und 50 ccm Thionylchlorid wird, wie bei If angegeben, das Säurechlorid IId dargestellt. Ausbeute 6,5 g (85,5% d. Th.) farblose, stechend riechende Flüssigkeit vom $Sdp._{0,05}$ 95 - 98°, die zur Weiterverarbeitung genügend rein ist.

2,3,13,14-Di-cyclohexeno-($\Delta^{4'}$,$\Delta^{4''}$)-8,17-dioxo-tetraspiro[4,1,1,1,4,1,1,1]octadecan (VI)

Die Darstellung geschieht analog der des Diketons V. Aus 6,5 g IId in 50 ccm absol. Benzol und 5 g reinem Triäthylamin in 30 ccm absol. Benzol erhält man das Diketon VI neben einer größeren Menge eines zähen, braunen, terpenartig riechenden Öls. Der Rückstand wird kräftig vom anhaftenden öligen Nebenprodukt abgesaugt. Da selbst durch mehrmaliges Umkristallisieren kein analysenreines Produkt erhalten werden konnte, wurde zur Identifikation das Dioxim hergestellt (Darstellung analog S. 26).

Dioxim von VI: Aus Äthanol farblose Kristalle vom Schmp. 270 - 272° (Zers.).

3,217 mg Subst. 9,050 mg CO_2 2,560 mg H_2O
3,099 mg Subst. 0,198 ccm N_2 (27°, 717 mm)

$C_{26}H_{34}N_2O_2$ (406,6) Ber. C 76,81 H 8,43 N 6,89
Gef. C 76,76 H 8,91 N 6,81

Molekulargewichtsbestimmung ++):

0,757 mg Subst. + 9,136 mg Campher

$\Delta t = 8,7°$ K = 37,05

Gef. Mol-Gew. 353,0
Ber. Mol-Gew. 406,6

Cyclohexan-diacetonitril-(1,1) (VIIc)

90 g 1,1-Bis-hydroxymethyl-cyclohexan-ditosylat (VIIb) [31] und 100 g KCN werden mit 250 ccm Dimethylsulfoxid 20 Stdn. auf 140° (Ölbad) erhitzt. Danach wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer i. Vak. entfernt und der trockene, braune Rückstand im Soxhlet 6 Stdn. mit Benzol ausgezogen. Nach dem Abdestillieren des Benzols hinterbleibt eine zähflüssige Masse, die i. Hochvak. fraktioniert wird. Bei $Sdp._{0,05}$ 115 - 116° geht das Dinitril über und erstarrt in der Vorlage zu farblosen Kristallen vom Schmp. 35°; Ausbeute 20 g (62% d. Th.).

++) Ausgeführt im Mikroanalytischen Laboratorium August Peisker-Ritter, Brugg (Schweiz)

4,508 mg Subst. 12,175 mg CO_2 3,490 mg H_2O
2,886 mg Subst. 0,445 ccm N_2 (26°, 726 mm)

$C_{10}H_{14}N_2$ (162,2) Ber. C 74,03 H 8,70 N 17,23
Gef. C 73,71 H 8,66 N 16,92

Cyclohexan-diessigsäure-(1,1) (VIId)

50 g VIIc werden mit 100 ccm Eisessig, 100 ccm Wasser und 140 ccm konz. Schwefelsäure 5 Stdn. im Ölbad auf 140 - 150° erhitzt. Nach dem Erkalten gießt man unter Rühren vorsichtig auf Eiswasser und saugt die sich in langen Nadeln abscheidende Dicarbonsäure ab. Aus 30-proz. Essigsäure erhält man 43 g (70% d. Th.) farblose Nadeln vom Schmp. 181° [Lit. 181° [32]; 182 - 183° [33]].

4,465 mg Subst. 9,840 mg CO_2 3,180 mg H_2O

$C_{10}H_{16}O_4$ (200,2) Ber. C 59,98 H 8,05
Gef. C 60,15 H 7,97

Cyclohexan-diessigsäure-(1,1)-dimethylester (VIIe)

35 g VIId werden mit 40 ccm Methanol, 1 ccm konz. Schwefelsäure und 120 ccm Äthylenchlorid über Nacht unter Rückfluß erhitzt, wobei sich zwei Schichten bilden. Nach dem Erkalten wird die obere Schicht abgetrennt und verworfen; die untere mit $NaHCO_3$-Lösung neutral gewaschen und getrocknet. Durch Fraktionieren i. Vak. erhält man den Ester als farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit vom $Sdp._{12}$ 137 - 140° [Lit.: $Sdp._{26}$ 164° [34]]; Ausbeute 34 g (85% d. Th.).

4,825 mg Subst. 11,210 mg CO_2 3,850 mg H_2O

$C_{12}H_{20}O_4$ (228,3) Ber. C 63,13 H 8,83
Gef. C 63,42 H 8,93

1,1-Bis-(2-hydroxyäthyl)-cyclohexan (VIIf)

In einem 1-l-Dreihalskolben (Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler mit $CaCl_2$-Rohr) werden 10 g gepulvertes $LiAlH_4$ in 250 ccm absol. Äther vorgelegt. Dazu läßt man die Lösung von 54 g VIIe in 150 ccm absol. Äther langsam zutropfen und erhitzt 5 Stdn. unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen im Eis/NaCl-Bad wird durch Zutropfen von 10 ccm Wasser, 10 ccm 15-proz. NaOH und 30 ccm Wasser vorsichtig zersetzt. Die ausgeschiedenen Hydroxide saugt man ab und extrahiert sie über Nacht mit Äther im Soxhlet. Nach dem Vertreiben des Äthers wird der Rückstand i. Hochvak. destilliert. Man erhält VIIf als sehr zähflüssiges, farbloses Öl vom Sdp.$_{0,1}$ 135 - 137° [Lit.: Sdp.$_{14}$ 176 - 186°;[36] Sdp.$_2$ 166°[33]] Ausbeute 35 g (86% d. Th.). Nach mehrtägigem Stehenlassen im Kühlschrank konnte VIIf zur Kristallisation gebracht werden; es zeigt dann einen Schmp. von 53 - 54°.

5,238 mg Subst. 13,435 mg CO_2 5,630 mg H_2O

$C_{10}H_{20}O_2$ (172,3) Ber. C 69,72 H 11,70
Gef. C 70,02 H 12,03

Spiro[5,5]undecan-dicarbonsäure-(3,3)-diäthylester (VIIIa)

Man granuliert 7,5 g Natrium in 50 ccm absol. Xylol und überführt es mit weiteren 350 ccm absol. Xylol in einen mit Rührer, Rückflußkühler und $CaCl_2$-Rohr versehenen 1-l-Dreihalskolben. Dazu läßt man langsam 128 g Malonsäurediäthylester zutropfen, wobei der Kolbeninhalt zu sieden beginnt. Sobald sich das gesamte Natrium umgesetzt hat, gibt man 77 g VIIg [36] hinzu und erhitzt 16 Stdn. im Ölbad auf 150°. Nach dem Erkalten versetzt man unter Rühren gerade mit soviel Wasser, daß eine klare Lösung entsteht. Man trennt die Xylolphase ab und schüttelt die wässerige Phase 2 mal mit Xylol aus. Die vereinigten Xylolphasen werden mit 1 n HCl, anschließend mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das Xylol und der überschüssige Malonester werden i. Vak. entfernt und VIIIa i. Hochvak. fraktioniert; farblose Flüssigkeit vom $Sdp._{0,1}$ 129 - 130°. Ausbeute 40 g (84% d. Th.).

4,941 mg Subst.	12,365 mg CO_2	4,150 mg H_2O
$C_{17}H_{28}O_4$ (296,4)	Ber. C 68,89	H 9,52
	Gef. C 68,66	H 9,45

3,3-Bis-hydroxymethyl-spiro[5,5]undecan (VIIIb)

In einem 1-l-Dreihalskolben (Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler mit $CaCl_2$-Rohr) suspendiert man 11 g gepulvertes $LiAlH_4$ in 200 ccm absol. Äther. Dazu läßt man eine Lösung von 67 g VIIIa in 300 ccm absol. Äther so zutropfen, daß

der Äther stets mäßig siedet. Dann erhitzt man noch 5 Stdn. unter Rückfluß und kühlt anschliessend den Kolben in einem Eis/NaCl-Bad. Die Zersetzung geschieht durch vorsichtiges Zutropfen von 11 ccm Wasser, 11 ccm 15-proz. NaOH und 33 ccm Wasser. Die ausgeschiedenen Hydroxide werden abgesaugt und über Nacht im Soxhlet mit dem Filtrat ausgezogen. Nach dem Verdampfen des Äthers hinterbleibt das Diol als fester Rückstand. Ausbeute 41,5 g (85,5% d. Th.). Aus Toluol farblose, verfilzte Nadeln vom Schmp. 155°.

4,847 mg Subst.	13,090 mg CO_2	5,060 mg H_2O
$C_{13}H_{24}O_2$ (212,3)	Ber. C 73,53	H 11,39
	Gef. C 73,72	H 11,68

3,3-Bis-hydroxymethyl-spiro[5,5]undecan-ditosylat (VIIIc)

40 g VIIIb werden in 280 ccm trockenem Pyridin gelöst und mit Eis/NaCl gekühlt. Dazu gibt man unter Rühren portionsweise 79 g p-Toluolsulfochlorid. Nach 2 Stdn. nimmt man die Mischung aus dem Eisbad und läßt sie über Nacht bei Raumtemperatur stehen. Danach gießt man vorsichtig auf ein Gemisch aus gleichen Teilen Eis und konz. Salzsäure. Das Ditosylat scheidet sich alsbald in kristalliner Form ab. Es wird abgesaugt, mit 2 n HCl pyridinfrei und anschließend mit Wasser neutral gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Nach dem Umkristallisieren aus Äthanol erhält man 77,5 g (79% d. Th.) farblose Kristalle vom Schmp. 112 - 115°.

4,348 mg Subst. 9,935 mg CO_2 2,780 mg H_2O
9,506 mg Subst. 8,570 mg $BaSO_4$

$C_{27}H_{36}O_6S_2$ (520,7) Ber. C 62,23 H 6,97 S 12,32
Gef. C 62,36 H 7,16 S 12,38

Spiro[5,5]undecan-diacetonitril-(3,3) (VIIId)

25 g VIIIc und 30 g KCN werden mit 200 ccm Dimethylsulfoxid 14 Stdn. auf 140° (Ölbad) erhitzt. Danach wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer i. Vak. entfernt und der trockene, braune Rückstand 6 Stdn. im Soxhlet mit Benzol extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Benzols hinterbleibt eine zähflüssige Masse, die i. Hochvak. fraktioniert wird. Das Dinitril geht bei Sdp.$_{0,1}$ 110 - 150° über und erstarrt in der Vorlage. Ausbeute 8,5 g (77% d. Th.). Zur Analyse kristallisiert man noch 2 mal aus Ligroin um; farblose Nadeln vom Schmp. 100 -101°.

4,347 mg Subst. 12,490 mg CO_2 3,730 mg H_2O
3,044 mg Subst. 0,346 ccm N_2 (28°, 722 mm)

$C_{15}H_{22}N_2$ (230,3) Ber. C 78,21 H 9,63 N 12,17
Gef. C 78,42 H 9,60 N 12,24

Spiro[5,5]undecan-diessigsäure-(3,3) (VIIIe)

22 g VIIId werden durch 50 stdg. Rückflussen mit einer Lösung von 85 g KOH in 400 ccm Äthanol verseift. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmit-

tels nimmt man das gebildete Kaliumsalz von VIIIe in Wasser auf und äthert zur Entfernung von evtl. nicht umgesetztem VIIId aus. Nach dem Vertreiben der Ätherspuren auf dem Wasserbad wird die wässerige Phase filtriert und unter Rühren langsam in 50-proz. Schwefelsäure eingetropft. Die abgeschiedene Dicarbonsäure filtriert man ab und kristallisiert sie aus 30-proz. Essigsäure um; farblose Kristalle vom Schmp. 211° (Sintern ab 200°). Ausbeute 20 g (78% d. Th.).

4,850 mg Subst.	11,870 mg CO_2	3,850 mg H_2O
$C_{15}H_{24}O_4$ (268,3)	Ber. C 67,13	H 9,02
	Gef. C 66,79	H 8,88

3,3-Bis-(2-hydroxyäthyl)-spiro[5,5]undecan (VIIIf)

In einem 500-ccm-Dreihalskolben (Rührer, Heißextraktor und Rückflußkühler mit $CaCl_2$-Rohr) suspendiert man 4,5 g gepulvertes $LiAlH_4$ in 300 ccm absol. Äther. 14 g VIIIe werden in die Hülse des Extraktors eingefüllt und der Kolbeninhalt so lange unter Rühren und Rückflussen erhitzt, bis die gesamte Säure aus der Hülse gelöst ist (etwa 5 Stdn.). Danach kühlt man mit Eis/NaCl und tropft vorsichtig 4,5 ccm Wasser, 4,5 ccm 15-proz. NaOH und 13,5 ccm Wasser zu, wobei die Hydroxide in einer filtrierbaren Form anfallen. Man saugt ab und zieht die Hydroxide 6 Stdn im Soxhlet mit Äther aus. Der nach dem Verdampfen des Äthers hinterbleibende Rückstand wird aus Benzol umkristallisiert; Ausbeute 8 g (64% d. Th.). Farblose Nadeln vom Schmp. 102°.

5,015 mg Subst.	13,785 mg CO_2	5,240 mg H_2O
$C_{15}H_{28}O_2$ (240,4)	Ber. C 74,95	H 11,74
	Gef. C 75,02	H 11,69

3,3-Bis-(2-hydroxyäthyl)-spiro[5,5]undecan-ditosylat (VIIIg)

8 g VIIIf werden in 50 ccm trockenem Pyridin gelöst und - analog der Darstellung von VIIIc - mit 14 g p-Toluolsulfochlorid versetzt und weiterverarbeitet. Das rohe Ditosylat, das nur schwer in kristalliner Form zu erhalten ist, bildet aus Methanol farblose Kristalle vom Schmp. 105°; Ausbeute 11 g (60% d. Th.).

4,220 mg Subst.	9,790 mg CO_2	2,610 mg H_2O	
10,205 mg Subst.	8,730 mg $BaSO_4$		
$C_{29}H_{40}O_6S_2$ (548,7)	Ber. C 63,47	H 7,35	S 11,69
	Gef. C 63,32	H 6,92	S 11,75

Spiro[5,5]undecan-dicarbonsäure-(3,3) (VIIIh)

20,5 g VIIIa werden mit 39 g KOH in 200 ccm Methanol 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, wobei sich ein farbloser Niederschlag bildet. Man destilliert das Methanol ab, löst das Kaliumsalz von VIIIh in Wasser und läßt diese Lösung unter Rühren und Kühlen zu 50-proz. Schwefelsäure tropfen. Die abgeschiedene Dicarbonsäure wird abgesaugt, mit wenig eiskaltem Wasser gewaschen und aus 30-proz. Essigsäure umkristallisiert. Ausbeute 14, 5 g

(87% d. Th.) farblose Nadeln vom Schmp. 190° (unter Decarboxylieren zur Monocarbonsäure VIIIi). Zur Analyse wird noch 2 mal aus dem gleichen Lösungsmittel umkristallisiert, wobei der Schmp. auf 197° (Decarboxylierung) steigt.

4,691 mg Subst.	11,180 mg CO_2	3,430 mg H_2O
$C_{13}H_{20}O_4$ (240,3)	Ber. C 64,98	H 8,39
	Gef. C 65,07	H 8,18

Spiro[5,5]undecan-carbonsäure-(3) (VIIIi)

14,5 g VIIIh werden in einem kleinen Kolben im Ölbad 15 Min. auf 210° erhitzt. Wenn die CO_2-Entwicklung beendet ist, läßt man abkühlen und kristallisiert den zerkleinerten Schmelzkuchen aus 60-proz. Essigsäure um. Farblose, lange Nadeln vom Schmp. 82°; Ausbeute 11 g (93% d. Th.).

4,913 mg Subst.	13,270 mg CO_2	4,470 mg H_2O
$C_{12}H_{20}O_2$ (196,3)	Ber. C 73,43	H 10,27
	Gef. C 73,69	H 10,18

Spiro[5,5]undecan-carbonsäure-(3)-chlorid (VIIIk)

8 g VIIIi und 50 ccm frisch destilliertes Thionylchlorid werden unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit im Wasserbad 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Danach entfernt man das überschüssige

Thionylchlorid i. Vak. und fraktioniert den Rückstand i. Hochvak. unter Stickstoff. Ausbeute 8 g (91,5% d. Th.) blaßgelbes Öl vom $Sdp._{0,2}$ 100 - 102°, das zur Weiterverarbeitung genügend rein ist.

Dispiro [5,2,5,2] hexadecan-dicarbonsäure-(3,3)-diäthylester (IXa)

0,9 g Natrium werden - wie bei der Darstellung von VIIIa beschrieben - granuliert, mit insgesamt 100 ccm absol. Xylol versetzt, mit 15 g Malonsäurediäthylester umgesetzt und dazu 10 g VIIIg gegeben. Nach 14 stdg. Kochen wird analog aufgearbeitet. Man entfernt den Malonester i. Vak. und destilliert anschließend i. Hochvak. Ausbeute 5 g (75,4% d. Th.) sehr zähes, farbloses Öl vom $Sdp._{0,05}$ 158 - 162°, das in der Vorlage erstarrt. Zur weiteren Reinigung wird 2 mal aus 95-proz. Methanol umkristallisiert; farblose Blättchen vom Schmp. 68,5°.

4,582 mg Subst. 12,140 mg CO_2 4,030 mg H_2O

$C_{22}H_{36}O_4$ (364,5) Ber. C 72,49 H 9,96
Gef. C 72,32 H 9,84

Dispiro [5,2,5,2] hexadecan-dicarbonsäure-(3,3) (IXb)

4,5 g IXa werden - analog der Darstellung von VIIIh - mit einer Lösung von 7 g KOH in 100 ccm Methanol verseift und weiterverarbeitet. Die rohe Dicarbonsäure liefert aus 60-proz. Essigsäure 3,4 g (89% d. Th.) farblose Nadeln. Nach weiterem zweimaligem Umkristallisieren aus dem gleichen Lösungsmittel schmilzt die Säure bei 200 -201° (unter Decarboxylieren zur Monocarbonsäure IXc).

4,406 mg Subst.	11,345 mg CO_2	3,610 mg H_2O
$C_{18}H_{28}O_4$ (308,4)	Ber. C 70,10	H 9,15
	Gef. C 70,28	H 9,17

Dispiro [5,2,5,2] hexadecan-carbonsäure-(3) (IXc)

3 g IXb werden in einem Reagenzglas im Ölbad auf 220° erhitzt, bis kein CO_2 mehr entweicht (etwa 15 Min.). Nach dem Erkalten wird der zerkleinerte Schmelzkuchen aus Acetonitril umkristallisiert; Ausbeute 2,2 g (85% d. Th.). Farblose Kristalle vom Schmp. 157 - 158°.

4,608 mg Subst.	13,110 mg CO_2	4,330 mg H_2O
$C_{17}H_{28}O_2$ (264,4)	Ber. C 77,22	H 10,67
	Gef. C 77,66	H 10,52

Spiro [3,5] nonan-diacetonitril-(2,2) (XIId) (roh)

75 g XIIc [13] und 100 g KCN werden mit 280 ccm Dimethylsulfoxid im Ölbad 14 Stdn. auf 140° erhitzt und analog VIIId aufgearbeitet. Bei der Fraktionierung i. Hochvak. gewinnt man ein sehr zähes, farbloses Öl vom $Sdp._{0,1}$ 130 - 136°, das nicht analysenrein erhalten werden konnte; Ausbeute 15,5 g (50,3% d. Th.).

Spiro [3,5] nonan-diessigsäure-(2,2) (XIIe)

15,5 g rohes XIId werden durch 50 stdg. Rückflussen mit einer Lösung von 52 g KOH in 250 ccm Äthanol verseift und - wie bei der Darstellung von VIIIe beschrieben - weiterverarbeitet. Das Rohprodukt liefert nach dem Umkristallisieren aus 30 - proz. Essigsäure 14 g (76% d. Th.) farblose Nadeln vom Schmp. 187 - 188°.

4,694 mg Subst.	11,170 mg CO_2	3,410 mg H_2O
$C_{13}H_{20}O_4$ (240,3)	Ber. C 64,98	H 8,38
	Gef. C 64,95	H 8,13

2,2-Bis-(2-hydroxyäthyl)-spiro [3,5] nonan (XIIf)

In einen 500-ccm-Dreihalskolben gibt man, wie bei der Darstellung von VIIIf beschrieben, 6 g gepulvertes $LiAlH_4$ und 350 ccm absol. Äther. Die Hülse des Heißextraktors wird mit 20 g XIIe beschickt. Die Aufarbeitung geschieht analog. Aus Petroläther/Benzol 5:1 erhält man 12 g (68% d. Th.) farblose, silberglänzende Blättchen vom Schmp. 78°.

4,925 mg Subst.	13,275 mg CO_2	5,070 mg H_2O
$C_{13}H_{24}O_2$ (212,3)	Ber. C 73,53	H 11,39
	Gef. C 73,58	H 11,52

2,2-Bis-(2-hydroxyäthyl)-spiro [3,5] nonan-ditosylat (XIIg)

12 g XIIf werden - analog der Darstellung von VIIIc - in 80 ccm trockenem Pyridin gelöst und mit 26 g p-Toluolsulfochlorid versetzt. Das Rohprodukt bildet aus Methanol farblose Nadeln vom Schmp. 98°; Ausbeute 20 g (68% d. Th.). Nach nochmaligem Umkristallisieren aus dem gleichen Lösungsmittel steigt der Schmp. auf 100°.

4,600 mg Subst. 10,495 mg CO_2 2,900 mg H_2O
9,455 mg Subst. 8,320 mg $BaSO_4$

$C_{27}H_{36}O_6S_2$ (520,7) Ber. C 62,28 H 6,97 S 12,32
Gef. C 62,29 H 7,06 S 12,08

Dispiro [5,1,5,1] tetradecan-dicarbonsäure-(3,3)-diäthylester (XIIIa)

0,9 g Natrium werden - wie bei der Darstellung von VIIIa beschrieben - granuliert, mit insgesamt 100 ccm absol. Xylol versetzt, mit 15,5 g Malonsäure-diäthylester umgesetzt und dazu 10 g XIIg gegeben. Nach 15 stdg. Kochen wird wie üblich aufgearbeitet. Bei der Destillation i. Hochvak. erhält man 5,6 g (86% d. Th.) farbloses, zähes Öl vom $Sdp._{0,1}$ 140 - 150°, das in der Vorlage erstarrt. Die Redestillation liefert ein analysenreines Produkt vom $Sdp._{0,05}$ 138°; Schmp. 53°.

4,970 mg Subst. 12,980 mg CO_2 4,080 mg H_2O

$C_{20}H_{32}O_4$ (336,5) Ber. C 71,39 H 9,59
Gef. C 71,28 H 9,19

Dispiro[5,1,5,1]tetradecan-dicarbonsäure-(3,3) (XIIIb)

Zu 5 g XIIIa wird eine Lösung von 8 g KOH in 100 ccm Methanol gegeben und analog VIIIh weiterverarbeitet. Die rohe Dicarbonsäure - 4 g (96% d. Th.) - wird 2 mal aus 50-proz. Essigsäure umkristallisiert. Die farblosen, verfilzten Nadeln schmelzen bei 207° (unter Decarboxylierung zur Monocarbonsäure XIIIc).

5,097 mg Subst.	12,820 mg CO_2	3,920 mg H_2O
$C_{16}H_{24}O_4$ (280,4)	Ber. C 68,54	H 8,63
	Gef. C 68,65	H 8,61

Dispiro[5,1,5,1]tetradecan-carbonsäure-(3) (XIIIc)

4 g XIIIb werden in einem Reagenzglas 15 Min. im Ölbad bei 220° gehalten, wobei CO_2 entwickelt wird. Danach läßt man abkühlen und kristallisiert den zerkleinerten Schmelzkuchen aus 30-proz. Essigsäure um. Farblose Nadeln vom Schmp. 156°; Ausbeute 3 g (89% d. Th.).

4,275 mg Subst.	11,935 mg CO_2	3,870 mg H_2O
$C_{15}H_{24}O_2$ (236,3)	Ber. C 76,22	H 10,24
	Gef. C 76,21	H 10,13

10,22-Dioxo-tetraspiro[5,2,1,2,5,2,1,2]tetracosan (XI)

8 g VIIIk in 50 ccm absol. Benzol werden - analog der Darstellung von V - mit 5 g trockenem

Triäthylamin in 30 ccm absol. Benzol umgesetzt und weiterverarbeitet. Aus Propanol 1,4 g (21% d. Th.) farblose Blättchen vom Schmp. 213 - 214,5°.

4,458 mg Subst. 13,190 mg CO_2 3,960 mg H_2O

$C_{24}H_{36}O_2$ (356,5) Ber. C 80,85 H 10,18
Gef. C 80,76 H 9,94

Molekulargewichtsbestimmung (nach der thermoelektrischen Methode von Simon/Tomlinson)++):

3,940 mg Subst. + 0,734303 g Dichlormethan

$\Delta t = 178^\circ$ K = 11470

Gef. Mol-Gew. 346,0
Ber. Mol-Gew. 356,5

Dioxim von XI: Die Darstellung geschieht analog dem Dioxim von V. Da sich das Dioxim aus keinem der gebräuchlichen Lösungsmittel umkristallisieren ließ, wurde es durch wiederholtes Lösen in Pyridin und Ausfällen mit Äthanol gereinigt. Farblose Kristalle vom Schmp. 295 - 296° (Zers.).

4,794 mg Subst. 13,160 mg CO_2 4,240 mg H_2O
3,648 mg Subst. 0,238 ccm N_2 (28°, 716 mm)

$C_{24}H_{38}N_2O_2$ (386,6) Ber. C 74,57 H 9,91 N 7,25
Gef. C 74,92 H 9,90 N 6,97

++) Ausgeführt im Mikroanalytischen Laboratorium August Peisker-Ritter, Brugg (Schweiz)

Harnstoffderivate der Dicarbonsäureester Ia, IIa und VIIIa

Arbeitsvorschrift: 0,5 g Magnesiumspäne nach Grignard werden in der Wärme in 30 ccm absol. Methanol gelöst. Zu der gebildeten Mg-Methylat-Lösung wird 1 g Harnstoff gegeben. Wenn sich der Harnstoff bei gelindem Erwärmen gelöst hat, gibt man 2 g des entsprechenden Dicarbonsäureesters dazu und hält noch weitere 12 Stdn. unter Feuchtigkeitsausschluß bei 60°. Das ausgefallene Mg-Salz wird abgesaugt, in ein kleines Becherglas gegeben, mit 20 ccm Salzsäure (1:1) übergossen und mit einem Glasstab tüchtig verrührt. Das Barbitursäure-Derivat wird abgesaugt, getrocknet und aus dem angegebenen Lösungsmittel umkristallisiert.

2,3-Δ^4-Cyclohexeno-7,9-diaza-6,8,10-trioxo-spiro [4,5] decan (III)

Aus 3a,4,7,7a-Tetrahydro-indan-dicarbonsäure-(2,2)-diäthylester (Ia) erhält man nach dem Umkristallisieren aus Propanol III in farblosen Blättchen vom Schmp. 240 -243° (Zers.). Ausbeute 1,1 g (62,5% d. Th.).

4,517 mg Subst. 10,225 mg CO_2 2,530 mg H_2O
3,280 mg Subst. 0,360 ccm N_2 (24°, 730 mm)

$C_{12}H_{14}N_2O_3$ (234,3)	Ber.	C 61,52	H 6,02	N 11,96
	Gef.	C 61,80	H 6,27	N 12,22

2,3-$\Delta^{4'}$-Cyclohexeno-9,11-diaza-8,10,12-trioxo-dispiro[4,1,5,1]tridecan (IV)

Aus IIa erhält man nach dem Umkristallisieren aus Propanol IV in farblosen Nadeln vom Schmp. 257 - 259° (Zers.). Ausbeute 1,2 g (67% d. Th.).

4,289 mg Subst.	10,310 mg CO_2	2,430 mg H_2O
3,408 mg Subst.	0,330 ccm N_2	(26°, 708 mm)

$C_{15}H_{18}N_2O_3$ (274,3)	Ber. C 65,67	H 6,61	N 10,21
	Gef. C 65,92	H 6,37	N 10,29

2,4-Diaza-1,3,5-trioxo-dispiro[5,2,5,2]hexadecan (X)

Aus VIIIa erhält man X nach dem Umkristallisieren aus Butanol in farblosen, glänzenden Schuppen vom Schmp. 313 - 315° (Zers.). Ausbeute 1,2 g (67% d. Th.).

4,530 mg Subst.	10,575 mg CO_2	3,070 mg H_2O
2,993 mg Subst.	0,305 ccm N_2	(30°, 724 mm)

$C_{14}H_{20}N_2O_3$ (264,3)	Ber. C 63,61	H 7,63	N 10,60
	Gef. C 63,73	H 7,58	N 10,94

L e b e n s l a u f

Am 2. März 1935 wurde ich als Sohn des Dipl. Ing. Rudolf Stoss und dessen Ehefrau Henriette, geb. Deglmann, in Kaaden/Sudetenland geboren. Nach vierjähriger Volksschulzeit wurde ich mit meinen Eltern im November 1945 aus dem Sudetenland ausgewiesen und kam nach Amberg/Oberpfalz. Dort besuchte ich die Oberrealschule und legte an dieser Anstalt im Juli 1954 die Reifeprüfung ab. Im Wintersemester 1954/55 begann ich an der Universität Erlangen das Studium der Chemie. Der Diplom-Chemiker-Vorprüfung unterzog ich mich im Juli 1958, der Diplom-Chemiker-Hauptprüfung am 30. Juli 1962.

Fotodruck

– Wiltrud Hogl, Erlangen, Brüxer Straße 9, Telefon 16 36 –